



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 42 510 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
B 05 D 3/06

⑳ Aktenzeichen: 198 42 510.4
㉔ Anmeldetag: 17. 9. 1998
㉓ Offenlegungstag: 23. 3. 2000

DE 198 42 510 A 1

⑦① Anmelder:
Reisewitz Beschichtungs GmbH, 09322 Penig, DE

⑦④ Vertreter:
Manfred Köhler und Kollegen, 04420 Markranstädt

⑦② Erfinder:
Schubert, Rolf, Dr.-Ing., 04317 Leipzig, DE; Mehnert,
Reiner, Prof. Dr.habil., 04416 Markkleeberg, DE;
Lorenz, Werner, Dipl.-Ing., 09322 Penig, DE; Müller,
Dieter, Dipl.-Chem., 09322 Penig, DE; Decker, Ulrich,
Dr.rer.nat., 04207 Leipzig, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Strukturierung der Oberfläche strahlenhärtbarer Lacke und Farben mittels kurzwelliger UV-Strahlung

DE 198 42 510 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von dekorativen und funktionellen Oberflächen elektronenstrahl- oder UV-härtender Farb- und Lackschichten auf starren oder flexiblen Substraten.

Dabei wird durch Einstrahlung monochromatischen kurzwelligen UV-Lichtes, das in der Lage ist, in der aus Monomeren oder Oligomeren oder einem Monomer-/Oligomersystem bestehenden auf ein vorgenanntes Substrat aufgetragenen Naßschicht Polymerradikale zu erzeugen, wodurch an deren Oberfläche und in den oberflächennahen Schichten, wobei diese Dicke von der Eindringtiefe der UV-Strahlung abhängig und die gesamte Naßschicht immer entsprechend deutlich dicker ist, eine Polymerisation und Vernetzung ausgelöst wird, die über Schrumpfung zur Mikrofaltung führt, wobei je nach Monomer-/Oligomersystem, Schichtdicke, UV-Wellenlänge, Substrat, Pigmentierung und Beschichtungstechnik ein unterschiedliches Faltungsbild entstehen kann und danach die gesamte Schicht mittels UV-Strahlung größerer Wellenlänge – sofern Photoinitiator im System vorhanden ist – oder mittels Elektronenstrahlung vollkommen durchgehärtet wird.

In den Patentschriften DE 44 39 350 O2 und EP 07 06 834 A1 werden Verfahren beschrieben, nach denen flächenförmige Trägermaterialien matter oder glänzender Oberfläche in Form ein- oder mehrlageriger Kunststofffolien- oder Papierbahnen mit UV-härtenden Lacken auf der Basis von Acrylatgemischen beschichtet und mit UV-Strahlung unterschiedlicher Wellenlängen in Folge – zunächst kurzwellig von 100 bis 200 nm, vorzugsweise zwischen 130 und 190 nm und hervorgehoben monochromatisch bei 172 nm, offensichtlich zur physikalischen Mattierung der Lackoberfläche und danach mit langwelligerer Strahlung zur anschließenden Durchhärtung der gesamten Naßschicht bestrahlt werden.

An Stelle der langwelligen UV-Strahlung wird auch Elektronenstrahlung zur Durchhärtung vorgeschlagen.

Vorzugsweise beschränken sich diese Erfindungen auf die Einstellung bzw. Variation des Mattglanzes eines UV-härtbaren Lackes unter entsprechender Mischung von monomeren und prepolymeren Acrylatkomponenten vorzugsweise ohne Zusätze unter Bestrahlung mit kurzwelligem UV-Licht bis 200 nm, wobei ein Zusatz von Mattierungsmitteln bis 25% und auch die Verwendung von Lösungs- und Verdünnungsmitteln bis zu 6 Gewichtsprozent nicht ausgeschlossen werden und die nachfolgende Aushärtung der Schicht mit langwelligem – auch monochromatischem bei 308 nm – UV-Licht und Elektronenstrahlung.

Dabei werden weitere Einschränkungen der Gestalt dahingehend vorgenommen, daß ein Mono- oder Mehrlagen-substrat aus Papier oder Kunststoff mit einer Dicke zwischen 80 und 500 µm sowie mindestens ein Prepolymere mit einem Molmasse zwischen 500 und 2000 verwendet werden.

Außerdem geht aus dem Anspruch des Temperatureinflusses – Folientemperatur während der Bestrahlung unter 70°C und Erwärmung von Prepolymeren höherer Viskosität auf 80°C nicht hervor, ob diese der Vermeidung einer thermischen Überbeanspruchung der Substrate und einer Verlaufsförderung hochviskoser Lacke dient, oder ein Viskositätseinfluß auf die Mattierung damit angesprochen wird.

Auch die Gebrauchsmusteranmeldung 296 OG 258 bezieht sich ausschließlich auf den optischen Effekt der physikalischen Mattierung durch schrumpfbedingte Faltung der Oberfläche eines strahlenhärtbaren Lackes auf Acrylat- und Epoxidbasis nach Bestrahlung mittels UV-Strahlung 200 nm – vorzugsweise 172 nm, wobei die erzeugte Haut-

schicht eine Dicke im Bereich von 1 bis 50 nm aufweisen soll, in ihrer Zusammensetzung mit der darunter befindlichen zunächst noch flüssigen Trägerschicht identisch ist und die letztlich insgesamt durchpolymerisierte Lackschicht – Haut + Trägerschicht in ihrer chemischen Zusammensetzung homogen ist.

Nachteilig bei den bekannten Verfahren ist deren Beschränkung auf eine Nutzung kurzwelliger UV-Strahlung bis 200 nm und der damit erzeugbaren Strukturierung der Lackoberfläche auf eine feine, nicht sichtbare Mikrofaltung mit der Zielrichtung eines optischen Mattierungseffektes.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zu entwickeln, das den Effekt der durch vorzugsweise monochromatisches kurzwelliges UV-Licht ausgelösten Mikrofaltung von Oberflächen strahlenhärtbarer Farben und Lacke in der Vielfalt seiner praktischen Nutzbarkeit reproduzierbar macht und gleichzeitig Voraussetzungen für eine auf diesem Wege reproduzierbare Oberflächenstrukturierung aufzeigt.

Erfindungsgemäß wird zur Erzeugung eines definierten 3D-Musters auf der Oberfläche strahlenhärtender Farben oder Lacke eine Naßschicht, bestehend aus einem Monomer und/oder Oligomergemisch bestimmter Dicke und mit geringer Schichtdickentoleranz mit monochromatischem UV-Licht einer Wellenlänge bestrahlt, das noch in der Lage ist, direkt Polymerradikale für die Polymerisation und Vernetzung zu bilden und das im UV-Absorptionsbereich der Lackkomponente liegt und eine Härtung mit vertretbarer Photonendosis ermöglicht, daß heißt, auch Wellenlängen > 200 nm für diese Mikrofaltung zu nutzen.

Dabei sind die eigenschaftsmäßig nach anwendungstechnischen Gesichtspunkten ausgewählten Lackkomponenten mit oder ohne Photoinitiator polymerisier- und vernetzbare Mono- und Oligomere (Prepolymere) wie Acrylate, Epoxide, Vinylether, Styren u. a. sowie daraus abgeleitete Hybridsysteme in reiner Form – 100% Systeme – oder mit organischen Lösungsmitteln verdünnt oder wässrige Dispersionen oder auch Mischungen aus strahlenpolymerisierbaren Mono- und Oligomeren und flüssigen oder gelösten nicht strahlenchemisch polymerisierbaren Polymeren, da die so gestaltete Rezeptur außer der UV-absorptionsbedingten Reaktivität auch die für die Mikrofaltung notwendige Schrumpfung besitzt und die Verarbeitungviskosität im Belichtungszeitpunkt weniger als 10.000 mPas beträgt.

Erfindungsgemäß wird ein bestimmtes Mikrofaltungsbild nur durch Abstimmung der gewünschten anwendungstechnischen Lackschichteigenschaften mit den folgenden stofflichen und technisch-technologischen Einflußgrößen erreicht und durch die exakt gleiche Kombination reproduziert:

Wellenlänge der monochromatischen Strahlung

Je größer die Wellenlänge, desto größer ist die Faltung bei Verwendung derselben Lackzusammensetzung.

Photoneneindringtiefe in die Lackschicht und Radikalausbeute

Entscheidend für beides sind Photonenabsorption (Extinktionskoeffizient bei entsprechender Wellenlänge) und Quantenausbeute im Lack. Die Mikrofaltung ist sowohl ohne als auch mit Photoinitiator möglich. Sein Zusatz ist in der Regel nur für eine abschließende Aushärtung der Gesamtschicht mittels langwelligen UV-Lichtes erforderlich.

Photonendosis = Strahlerleistung/Transportgeschwindigkeit
des Bestrahlungsgutes

Infolge korrelierender und konkurrierender Curing- und Faltungsgeschwindigkeit ist das Optimum von der UV-Absorptionsfähigkeit und Reaktivität des Lackes abhängig. Die erforderliche Strahlerleistung muß nicht die maximale Strahlerleistung sein.

Sauerstoffkonzentration in der Bestrahlungszone

Kurzwelliges UV-Licht wird in Luft unter Ozonbildung absorbiert (172 nm Photonen vollständig in 5 cm Luft). Die kurzwelliges monochromatisches UV-Licht emittierenden Excimerstrahler sind zu inertisieren, d. h. die Bestrahlungszone ist mit Reinstickstoff zu spülen. Bei einer strömungstechnisch gut konstruierten Inertisierungszone mit geringem Abstand Strahler-Bestrahlungsgut funktioniert die Mikro-

Viskosität

Die höchstmögliche Viskosität, bei der noch eine Mikro-

Schichtdicke

Mit zunehmender Lackschichtdicke wächst auch das Peak-Valley-Verhältnis (P-V) der Oberflächenrauigkeit und -welligkeit – bei längerwelligen Photonen (222 nm) stärker als bei den kurzwelligeren (172 nm). Zugleich verändert sich mit zunehmender Naßschichtdicke das Faltungsbild. Bei der langwelligeren Strahlung kann es bei Unterschreitung einer Mindestlackschichtdicke zur Durchhärtung ohne Mikrofaltung kommen (bei 222 nm < 5 µm).

Typ des Mono- und Oligomeren

Schrumpf und Glasumwandlungstemperatur prägen das Faltungsbild. Während kautschukelastische Lackkomponenten zu einer feinen "weichen" Struktur führen, kann es bei harten Lacken zu Faltungsspröbbrüchen kommen.

Pigmente und Lackiertechnik

Da die Mikrofaltung einem Kristallisationsprozeß analog von Quellen oder Keimen aus abläuft, kann es bei Klarlacken zur Faltungsverzögerung und zu inhomogenen Faltungsbildern kommen. Pigmentierung und Strukturaufrag fördern den Faltungsmechanismus.

Substrat

Dunkles und geprägtes Substrat begünstigen die Mattierung. Helles glattes und insbesondere reflektierendes Substrat unterstützt die Durchhärtung ohne Mikrofaltung der Lackoberfläche.

Härtungsfolge und zeitlicher Abstand

Zum Erhalt einer insgesamt gebrauchsfähigen Beschichtung wird nach erfolgter Mikrofaltung und damit ausgeprägter Oberflächenstruktur der darunter befindliche noch flüs-

sige Naßschichtanteil ausgehärtet.

Mikrofaltung und Durchhärtung laufen dabei immer zeitversetzt in Folge ab.

Der Zeitpunkt der Nachhärtung richtet sich nach verwendeter Wellenlänge, Schichtdicke, Viskosität und Reaktivität des Lackes.

Bei 172 nm Photonen findet in der Regel eine Spontanfaltung statt, die Mikrofaltung setzt nach 222 nm Photonenstrahlung insbesondere bei clear coats erst mit – je nach Acrylat und Lackschichtdicke – mehreren Sekunden Verzögerung ein.

Zwischen Mikrofaltungsvorgang und Schichthärtung liegt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren kein zu langer Zeitraum, da vor allem nach 172 nm Bestrahlung und bei niedriger Lackviskosität eine Relaxation eintritt.

Zur Verdeutlichung des erfindungsgemäßen Verfahrens soll der Einfluß der Wellenlänge auf das Mikrofaltungsbild in einem Vergleich der Faltungsprofile durch Aufnahmen mit dem Tastschnittgerät ME 10D dargestellt werden.

Dabei zeigt

Fig. 1 Lackschicht bestehend aus 100% eines Polyesteracrylates EBECRYL 81

Schichtdicke 25 µm mit 172 nm/50% Lampenleistung bestrahlt

Fig. 2 Lackschicht bestehend aus 100% eines Polyesteracrylates EBECRYL 81

Schichtdicke 25 µm, mit 222 nm/30% Lampenleistung bestrahlt

Zur Darstellung des Einflusses der Lackschichtdicke auf das Mikrofaltungsbild zeigt

Fig. 3 Darstellung des anwachsenden P-V-Verhältnisses mit zunehmender Schichtdicke anhand des Vergleiches der Faltungsprofile, Lackschicht bestehend aus 100% eines Polyesteracrylates EBECRYL 81 mit 222 nm/30% Lampenleistung bestrahlt

Eine veränderte Mikrofaltungsstruktur mit anderer Schichtdicke zeigt

Fig. 4 Lack 1 [30 Teile Tripropylenglykol-Diacrylat (TPGDA); 30 Teile ethoxyliertes Trimethylolpropan-Triacrylat (EBECRYL 160); 30 Teile Dipentaerithritol-Hexaacrylat (DPHA); 10 Teile Tetrahydrofurfurylacrylat (THFA)]

Schichtdicke 4 µm, mit 172 nm/50% Lampenleistung bestrahlt

Fig. 5 Lack 1 [30 Teile Tripropylenglykol-Diacrylat (TPGDA); 30 Teile ethoxyliertes Trimethylolpropan-Triacrylat (EBECRYL 160); 30 Teile Dipentaerithritol-Hexaacrylat (DPHA); 10 Teile Tetrahydrofurfurylacrylat (THFA)]

Schichtdicke 12 µm, mit 172 nm/50% Lampenleistung bestrahlt

Zur Darstellung des Einflusses des Types des Mono- und Oligomeren auf die Faltungsstruktur zeigt

Fig. 6 Lackschicht bestehend aus 100% eines Silikonacrylates RC 726

Schichtdicke 5 µm, mit 172 nm/50% Lampenleistung bestrahlt

Fig. 7 Lackschicht bestehend aus 100% 1,6 Hexandiol-Diacrylat (HDDA)

Schichtdicke 5 µm, mit 172 nm/50% Lampenleistung bestrahlt

Fig. 8 Mikrofaltungsbilder unterschiedlicher Acrylatbeschichtungen mit unterschiedlicher Schichtdicke bei Bestrahlung mit:

a) 172 nm/50% Lampenleistung: Silikonacrylat, 5 µm

b) 222 nm/30% Lampenleistung: Polyesteracrylat, 10 µm

- c) 172 nm/50% Lampenleistung: Polyesteracrylat, 10 µm
 d) 172 nm/50% Lampenleistung: Hexandiol-Diacrylat, 25 µm

Zum Einfluß von Pigmenten auf die Mikrofaltung zeigt Fig. 9 Lackschicht bestehend aus 100% eines Polyesteracrylates EBECRYL 81 mit 3% Leitruf, Schichtdicke 10 µm, mit 172 nm/50% Lampenleistung bestrahlt

Erfindungsgemäß können auf diese Weise sowohl ohne Zusätze, als auch unter Einbeziehen von Pigmenten unter definierter Wahl und Kombination vorgenannter Parameter sowohl optisch matt erscheinende, mit einer makroskopisch nicht erkennbaren Mikrofaltung oder dekorativ strukturierte, mit makroskopisch deutlich sichtbaren Mustern in zum Beispiel Netz-, Strahlen- oder Eisblumenform, oder Softlacke mit angenehmer Optik, als auch durch geeignete Zusätze zur Erhöhung der Kratzfestigkeit und zur antistatischen Ausrüstung mechanisch beanspruchbare und antistatisch wirksame strukturierte Lackoberflächen geschaffen werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von dekorativen und funktionellen Oberflächen elektronenstrahl- oder UV-härtender Farb- und Lackschichten, die aus Acrylaten, Epoxiden, Vinylethern, Styren, oder anderen strahlenhärtbaren Komponenten oder daraus abgeleiteten Hybridssystemen bestehen, auf starren oder flexiblen Substraten durch Einstrahlung monochromatischen kurzwelligen UV-Lichtes, das in der Lage ist, in der aus Monomeren oder Oligomeren oder einem Monomer-/Oligomersystem bestehenden auf ein vorgenanntes Substrat aufgetragenen Naßschicht Polymerradikale zu erzeugen, wodurch an deren Oberfläche und in den oberflächennahen Schichten, wobei diese Dicke von der Eindringtiefe der UV-Strahlung abhängig und die gesamte Naßschicht immer entsprechend deutlich dicker ist, eine Polymerisation und Vernetzung ausgelöst wird, die über Schrumpfung zur Mikrofaltung führt, wobei je nach Monomer-/Oligomersystem, Schichtdicke, UV-Wellenlänge, Substrat, Pigmentierung und Beschichtungstechnik ein unterschiedliches Faltungsbild entstehen kann und danach die gesamte Schicht mittels UV-Strahlung größerer Wellenlänge – sofern Photoinitiator im System vorhanden ist – oder mittels Elektronenstrahlung vollkommen durchgehärtet wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Mikrofaltungsbild für einen strahlenhärtbaren Lack und dessen Zusammensetzung sich nach den Einsatzbedingungen richtend die gewünschten anwendungstechnischen Eigenschaften aufweist, durch die Wahl der verarbeitungstechnischen und technologischen Parameter wie UV-Wellenlänge, Photonendosis = UV-Strahlerleistung/Transportgeschwindigkeit der Lackschicht, Sauerstoffkonzentration in der Bestrahlungszone, Beschichtungsstärke, Viskosität, Substrat, Pigmentierung, Additive, Beschichtungstechnik, Bestrahlungsfolge und zeitlichen Abstand eingestellt wird und bei Realisierung dieser definierten Parameter im Wiederholungsfall das Mikrofaltungsbild reproduzierbar ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Mikrofaltung eingesetzte monochromatische kurzwellige UV-Licht eine Wellenlänge hat, die zur direkten Bildung von Polymerradikalen ohne Photoinitiatorzugabe in der Lage ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mikrofaltungsbild und die Oberflächentopologie über die Wahl der Beschichtungsstärke eingestellt wird.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität des Lackes < 10.000 mPas beträgt, und die Faltbarkeit höher viskoser Systeme durch eine höhere Härtungstemperatur unterstützt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Mikrofaltungsbild über die Beschaffenheit des Substrates beeinflusst wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Mikrofaltungsbild in der Feinheit und Homogenität seiner Struktur, sowie die Spontanität der Faltung durch Zugabe von Pigmenten und Lackadditiven unterschiedlicher Art und Konzentration beeinflusst wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß durch einen Strukturauftrag oder durch eine Prägung der vorher glatten flüssigen Farb- oder Lackoberfläche eine Basisstruktur des Mikrofaltungsbildes vorgegeben und gleichzeitig die Spontanität der Faltung verbessert wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Bestrahlung der flüssigen Farb- oder Lackschicht mit der kurzwelligen zur Mikrofaltung führenden monochromatischen UV-Strahlung und der darauffolgenden zur Fixierung der Mikrofaltung und zur Durchhärtung der gesamten Lackschicht notwendigen Bestrahlung mit langwelligerem UV-Licht ein Zeitraum liegt, der einerseits die volle Ausbildung der Mikrofaltungsstruktur gewährleistet, aber andererseits eine Relaxation der Faltung verhindert.

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

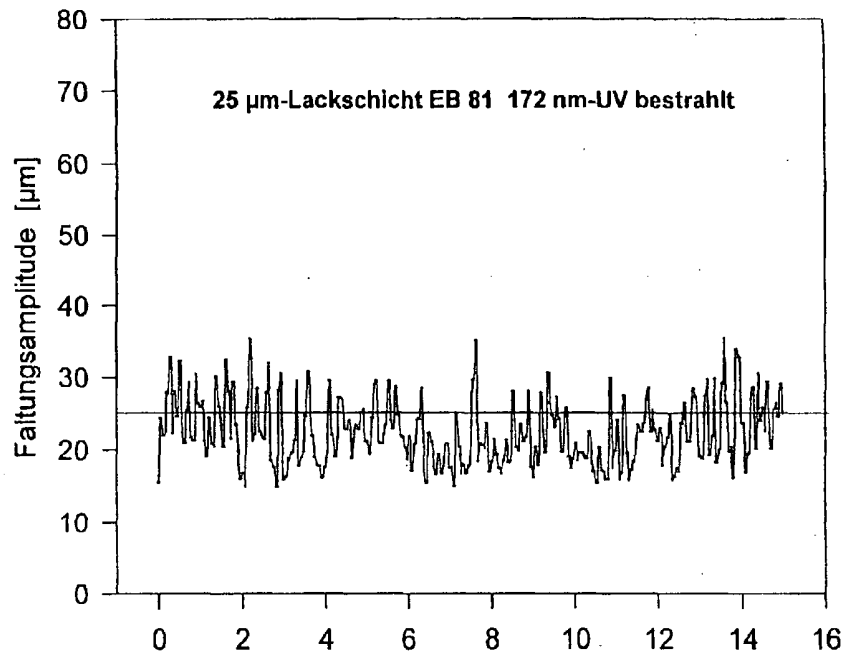


Fig.1

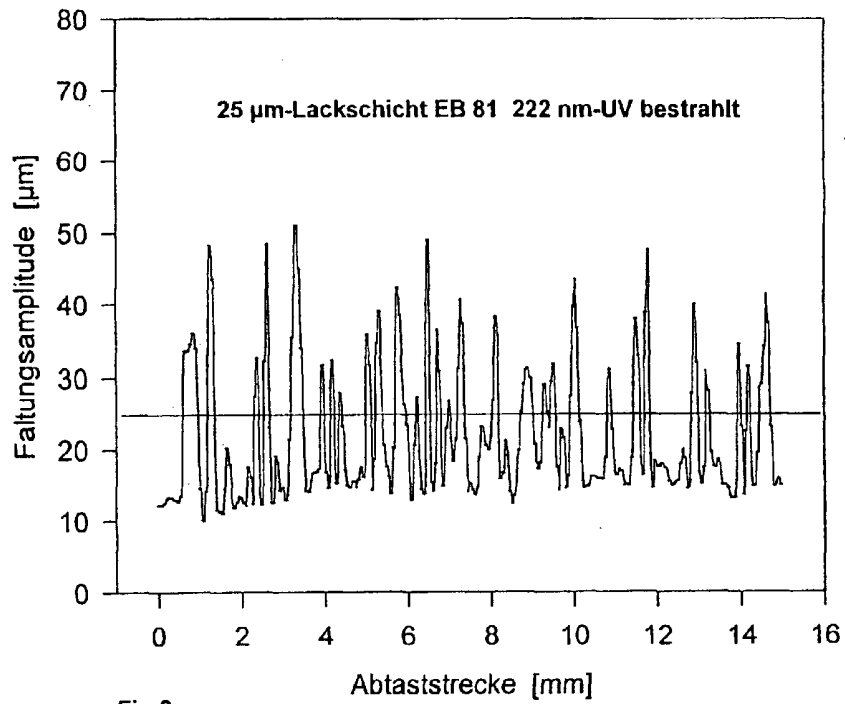
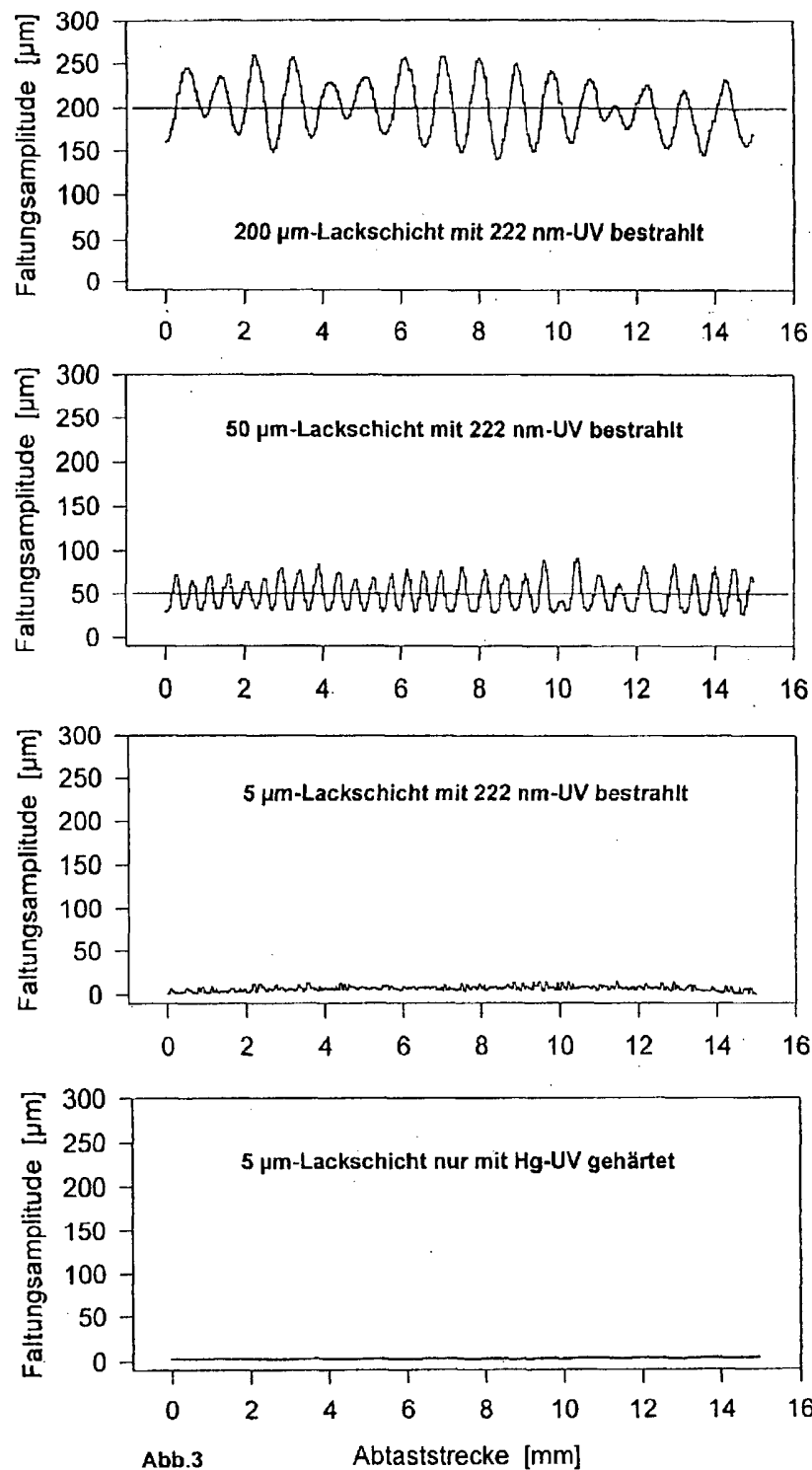


Fig.2



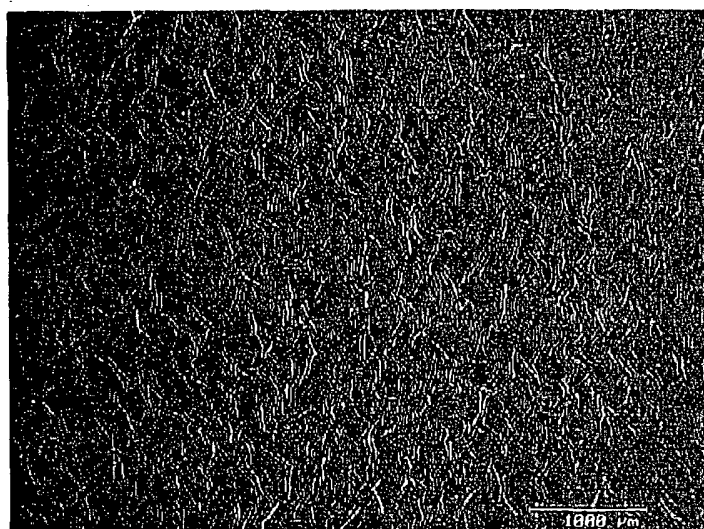


Fig.4

X 20

Glanzpunkte bei :	20°	60°	85°
	3,3	11,1	17,9

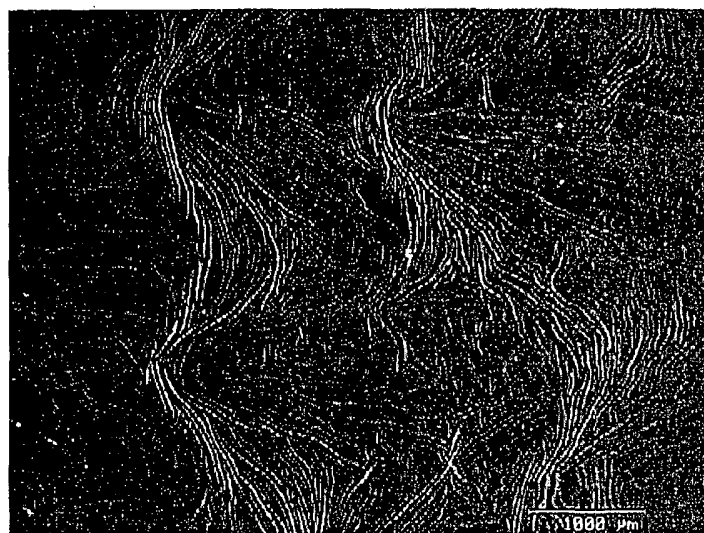


Fig.5

X 20

Glanzpunkte bei :	20°	60°	85°
	3,7	12,6	17,0

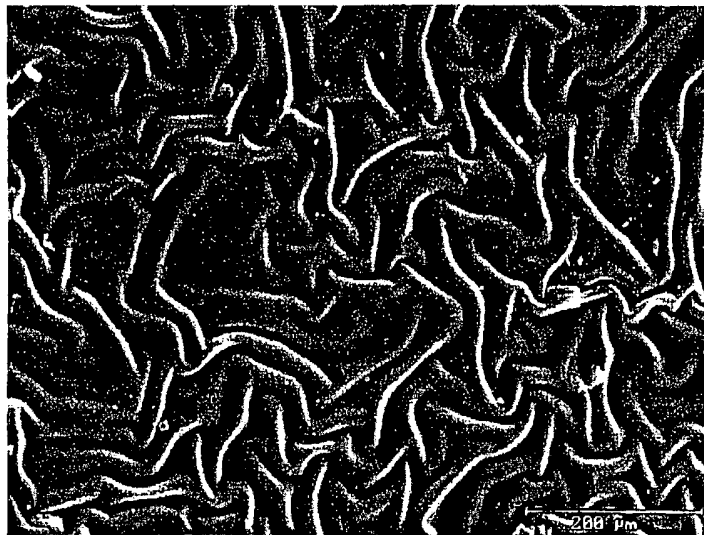


Fig.6

X 150

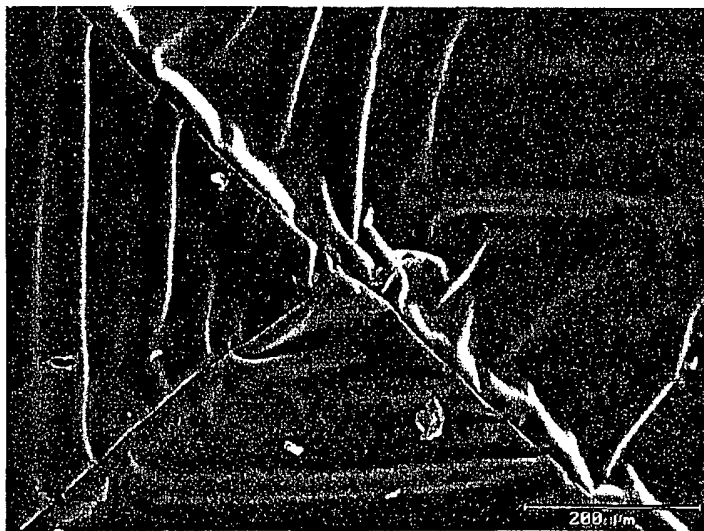


Fig.7

X 150



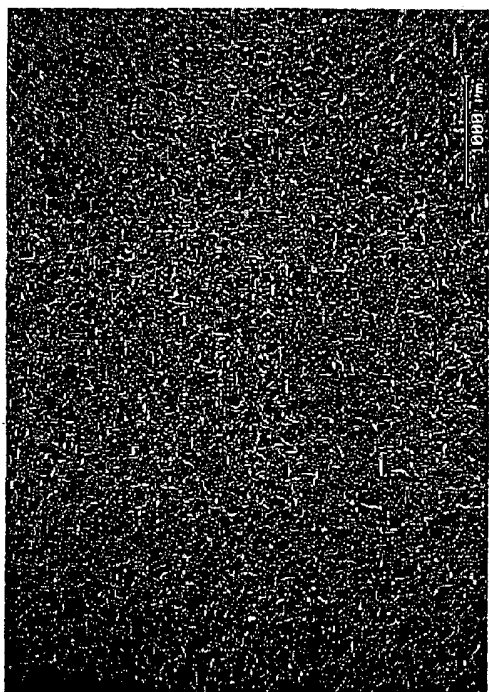
X 20

b)



X 15

d)



X 20

Fig. 8 a)



X 20

c)

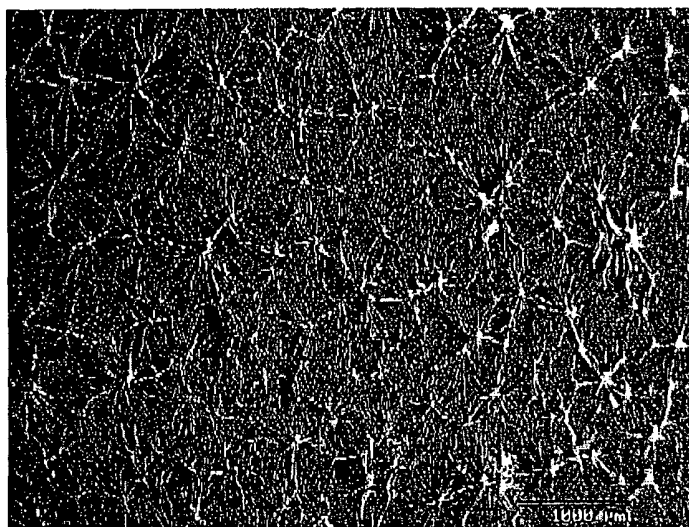


Fig.9

X 20